Supplemento ordinario alla "Gazzetta Ufficiale" n. 29 del 4 febbraio 1991 - Serie generale

Spedizione in abbonamento postale - Gruppo I (70%)

GAZZETTA UFFICIALE

DELLA REPUBBLICA ITALIANA

PARTE PRIMA **Roma - Lunedì, 4 febbraio 1991** SI PUBBLICA TUTTI I GIORNI NON FESTIVI

DIREZIONE E REDAZIONE PRESSO IL MINISTERO DI GRAZIA E GIUSTIZIA - UFFICIO PUBBLICAZIONE LEGGI E DECRETI - VIA ARENULA 70 - 00100 ROMA
AMMINISTRAZIONE PRESSO L'ISTITUTO POLIGRAFICO E ZECCA DELLO STATO - LIBRERIA DELLO STATO - PIAZZA G. VERDI 10 - 00100 ROMA - CENTRALINO 85081

N. 9

MINISTERO DELL'AGRICOLTURA E DELLE FORESTE

DECRETO MINISTERIALE 23 gennaio 1991.

Approvazione dei «Metodi ufficiali di analisi per i fertilizzanti - Supplemento n. 2».

SOMMARIO

MINISTERO DELL'AGRICOLTURA E DELLE FORESTE

DECRETI, DELIBERE E ORDINANZE MINISTERIALI

MINISTERO DELL'AGRICOLTURA E DELLE FORESTE

DECRETO 23 gennaio 1991.

Approvazione dei «Metodi ufficiali di analisi per i fertilizzanti - Supplemento n. 2».

IL MINISTRO DELL'AGRICOLTURA E DELLE FORESTE

Visti gli articoli 8 e 9 della legge 19 ottobre 1984, n. 748, concernente: «Nuove norme per la disciplina dei fertilizzanti», i quali prescrivono che i concimi e gli ammendanti e correttivi vengano controllati con i metodi di campionamento e di analisi adottati con decreto del Ministro dell'agricoltura e delle foreste, sentito il parere della commissione di cui agli articoli 110, 111 e 112 del decreto del Presidente della Repubblica 12 febbraio 1965, n. 162;

Vista la direttiva n. 89/519/CEE della commissione del 1° agosto 1989, pubblicata nella «Gazzetta Ufficiale» delle Comunità europee n. 265 del 12 settembre 1989 che completa e modifica la direttiva n. 77/535/CEE concernente il ravvicinamento delle legislazioni degli Stati membri relative ai metodi di campionatura e di analisi dei concimi;

Ritenuto necessario adottare le opportune disposizioni per uniformare le norme nazionali a quelle della citata direttiva n. 89/519/CEE;

Ritenuto altresì necessario aggiornare e completare i metodi di analisi approvati con i decreti ministeriali 24 marzo 1986 e 19 luglio 1989, pubblicati rispettivamente nei supplementi ordinari alla *Gazzetta Ufficiale* della Repubblica italiana n. 180 del 5 agosto 1986 e n. 196 del 23 agosto 1989;

Sentito il parere della commissione per l'aggiornamento dei metodi ufficiali di analisi - sottocommissione fertilizzanti, di cui al sopracitato decreto del Presidente della Repubblica n. 162/65, rinnovata col decreto ministeriale 11 febbraio 1981, pubblicato nella *Gazzetta Ufficiale* della Repubblica italiana n. 204 del 27 luglio 1981, modificata da ultime, per quanto attiene la sottocommissione fertilizzanti, col decreto ministeriale 4 luglio 1989, pubblicato nella *Gazzetta Ufficiale* della Repubblica italiana n. 161 del 12 luglio 1989;

Decreta:

Art. 1.

1. Sono approvati i «Metodi ufficiali di analisi per i fertilizzanti - Supplemento n. 2» descritti nell'allegato al presente decreto.

2. Sono abrogati i metodi di analisi 5.1, 5.2, 5.3 e 5.4 riportati al punto 5 dell'allegato al decreto ministeriale 24 marzo 1986, concernente l'approvazione dei metodi ufficiali di analisi per i fertilizzanti.

Art. 2.

Il presente decreto entra in vigore il giorno successivo alla sua pubblicazione nella *Gazzetta Ufficiale*.

Il presente decreto sarà pubblicato nella *Gazzetta Ufficiale* della Repubblica italiana.

Roma, 23 gennaio 1991

Il Ministro: SACCOMANDI

METODI UFFICIALI
DI ANALISI PER I FERTILIZZANTI

Supplemento n. 2

Parte prima - METODI DI ANALISI C.E.E.

Metodi 8

ELEMENTI SECONDARI

Metodo 8.1

ESTRAZIONE DEL CALCIO TOTALE, DEL MAGNESIO TOTALE, DEL SODIO TOTALE E DELLO ZOLFO PRESENTE COME SOLFATO

1. Oggetto

Il presente documento fissa un metodo convenzionale per l'estrazione del calcio totale, del magnesio totale, del sodio totale nonché' per l'estrazione dello zolfo totale presente sotto forma di solfati, in modo da determinare, nella misura del possibile, ciascuno di questi elementi effettuando una sola estrazione.

2. Campo di applicazione

Il presente metodo si applica ai fertilizzanti per i quali la vigente normativa prevede la dichiarazione del calcio totale, del magnesio totale, del sodio totale e dello zolfo totale presente come solfato.

3. Principio

Dissoluzione in acido cloridrico diluito portato ad ebollizione.

4. Reattivi

4.1 Acido cloridrico diluito (1:1)
Un volume di acido cloridrico (densità 1,18) più un volume d'acqua.

5. Apparecchiatura

Piastra riscaldante con regolazione di temperatura.

6. Preparazione del campione

Vedi metodo 1.

7. Modo di operare

7.1. Prelievo del campione

L'estrazione del calcio, del magnesio, del sodio e dello zolfo dei solfati, deve essere effettuata su un campione di 5g, pesato con la precisione di 1 mg.

Tuttavia, se il concime contiene più del 15% di zolfo (S), oppure più del 37,5% di SO_3, e più del 18,8% di calcio (Ca), ovvero più del 26,3% di CaO, l'estrazione del calcio e dello zolfo si effettua su un campione di 1g, pesato con la precisione di 1 mg.

Il campione viene posto in un becher da 600 ml.

7.2. Dissoluzione

Aggiungere circa 400 ml di acqua e, poco a poco e con cautela, se il prodotto contiene una notevole quantità di carbonati, 50 ml di acido cloridrico diluito (4.1). Portare ad ebollizione e mantenerla per 30 minuti. Lasciare raffreddare agitando ogni tanto.
Travasare quantitativamente in un matraccio tarato da 500 ml. Portare a volume con acqua. Omogeneizzare capovolgendo.
Filtrare attraverso un filtro asciutto in un recipiente anch'esso asciutto.
Scartare le prime porzioni; se il filtrato non è utilizzato immediatamente, chiudere il recipiente con un tappo.

Metodo 8.2

ESTRAZIONE DELLO ZOLFO TOTALE PRESENTE SOTTO FORME DIVERSE

1. Oggetto

Il presente documento fissa un metodo per l'estrazione dello zolfo totale contenuto nei fertilizzanti sotto forma elementare e/o sotto forme diverse.

2. Campo di applicazione

Il presente metodo si applica ai fertilizzanti per i quali la vigente normativa prevede la dichiarazione dello zolfo totale quando questo è presente sotto forme diverse (elementare, tiosolfato, solfito, solfato).

3. Principio

Trasformazione in ambiente alcalino concentrato dello zolfo elementare in polisolfuri e tiosolfato, seguita da un'ossidazione con perossido di idrogeno di questi ultimi e dei solfiti eventualmente presenti. Le varie forme di zolfo sono così trasformate in solfato che viene dosato per precipitazione del solfato di bario (metodo 8.9).

4. Reattivi

4.1. Acido cloridrico diluito (1:1).
Un volume di acido cloridrico (densità 1,18) più un volume d'acqua.

4.2. Soluzione di idrossido di sodio, al 30% di NaOH come minimo (densità 1,33).

4.3. Soluzione di perossido di idrogeno al 30% in peso.

4.4. Cloruro di bario $BaCl_2 2 H_2O$, soluzione acquosa, 122 g/l.

5. Apparecchiatura

5.1. Piastra riscaldante elettrica con regolazione di temperatura.

6. Preparazione del campione

Vedi metodo 1.

7. Modo di operare

7.1. Prelievo del campione

Pesare con la precisione di 1 mg una quantità di concime contenente tra 80 e 350 mg di zolfo (S), ossia da 200 a 875 mg di SO_3. Nel caso generale (S<15%), pesare 2,500 g. Porre il campione in un becher da 400 ml.

7.2. Ossidazione

Aggiungere 20 ml di soluzione d'idrossido di sodio (4.2) e quindi 20 ml di acqua. Coprire con un vetro da orologio. Portare ad ebollizione per 5 minuti sulla piastra riscaldante (5.1). Allontanare dalla piastra. Raccogliere con uno spruzzo di acqua bollente lo zolfo che aderisce alle pareti del becher e portare nuovamente ad ebollizione mantenendola per 20 minuti. Lasciare raffreddare. Aggiungere il perossido di idrogeno (4.3), 2 ml per volta fino a quando la reazione non è più visibile. Sono necessari da 6 a 8 ml di perossido di idrogeno. Lasciare continuare l'ossidazione a freddo per 1 ora. Portare quindi ad ebollizione e mantenerla per mezz'ora. Lasciare raffreddare.

7.3. Preparazione della soluzione da analizzare

Aggiungere circa 50 ml di acqua e 50 ml della soluzione di acido cloridrico (4.1).

- Se il tenore in zolfo (S) è inferiore al 5%:
Filtrare la soluzione raccogliendola in un becher da 600 ml. Lavare più volte con acqua fredda il residuo sul filtro. Al termine del lavaggio, verificare l'assenza di solfato nelle ultime gocce di filtrato con una soluzione di cloruro di bario (4.4). Il filtrato deve essere perfettamente limpido. Effettuare il dosaggio dei solfati su tutto il filtrato seguendo il metodo 8.9.

- Se il tenore in zolfo (S) è di almeno il 5%:

  Travasare quantitativamente il contenuto del becher in un matraccio tarato da 250 ml. Portare a volume con acqua. Omogeneizzare capovolgendo. Filtrare attraverso un filtro asciutto in un recipiente anch'esso asciutto. Il filtrato deve essere perfettamente limpido. Tappare il recipiente se la soluzione non viene utilizzata immediatamente. Effettuare il dosaggio dei solfati su una aliquota di tale soluzione per precipitazione sotto forma di solfato di bario seguendo il metodo 8.9.

Metodo 8.3

ESTRAZIONE DELLE FORME SOLUBILI IN ACQUA DEL CALCIO, DEL MAGNESIO, DEL SODIO E DELLO ZOLFO PRESENTE SOTTO FORMA DI SOLFATO

1. Oggetto

   Il presente documento fissa un metodo di estrazione del calcio, del magnesio, del sodio e dello zolfo presente sotto forma di solfato, solubili in acqua, allo scopo di determinare il tenore di ciascuno di questi elementi nei concimi effettuando una sola estrazione.

2. Campo di applicazione

   Il presente metodo si applica ai fertilizzanti per i quali la vigente normativa prevede la dichiarazione del calcio, del magnesio, del sodio e dello zolfo sotto forma di solfato, solubili in acqua.

3. Principio

   Gli elementi sono disciolti in acqua bollente.

4. Reattivo

   Acqua distillata o demineralizzata di qualità equivalente.

5. Apparecchiatura

5.1. Piastra riscaldante elettrica regolabile.

6. Preparazione del campione

   Vedi metodo 1.

7. Modo di operare

7.1. Prelievo del campione

   a) Fertilizzante esente da zolfo o fertilizzante contenente contemporaneamente il 3% al massimo di zolfo (S) (=7,5% SO_3) e il 4% al massimo di calcio (Ca) (=5,6% CaO): pesare 5g di concime con la precisione di 1 mg.

b) Fertilizzante contenente più del 3% di zolfo (S) e più del 4% di calcio (Ca); pesare 1 g di concime con la precisione di 1 mg.
Porre il campione in un becher da 600 ml.

7.2. Dissoluzione

Aggiungere circa 400 ml di acqua, portare ad ebollizione e mantenerla per 30 minuti. Lasciare raffreddare agitando ogni tanto.

Travasare quantitativamente in un matraccio tarato da 500 ml. Portare a volume con acqua. Omogeneizzare capovolgendo.

Filtrare attraverso un filtro asciutto in un recipiente anch'esso asciutto. Scartare le prime porzioni di filtrato. Il filtrato deve essere perfettamente limpido. Tappare il recipiente se la soluzione non viene utilizzata immediatamente.

Metodo 8.4

ESTRAZIONE DELLO ZOLFO SOLUBILE IN ACQUA, QUANDO LO ZOLFO E' PRESENTE SOTTO FORME DIVERSE

1. Oggetto

Il presente documento fissa un metodo di estrazione dello zolfo solubile in acqua quando questo è presente nel fertilizzante sotto forme diverse.

2. Campo di applicazione

Il presente metodo si applica ai fertilizzanti per i quali la vigente normativa prevede la dichiarazione dello zolfo solubile in acqua, quando questo è presente sotto forme diverse (tiosolfato, solfuro, solfato).

3. Principio

Lo zolfo viene disciolto in acqua fredda e trasformato quindi in solfato per ossidazione mediante perossido di idrogeno in ambiente alcalino.

4. Reattivi

4.1 Acido cloridrico diluito (1:1).

Un volume di acido cloridrico (densità 1,18) più un volume di acqua.

4.2. Soluzione di idrossido di sodio contenente almeno 30% di NaOH (densità 1,33)

4.3. Soluzione di perossido d'idrogeno al 30% in peso (110 volumi).

5. Apparecchiatura

5.1. Pallone tarato di Stohmann da 500 ml.

5.2. Agitatore rotante regolato a 30/40 giri/min.

5.3. Piastra riscaldante elettrica regolabile.

6. Preparazione del campione

Vedi metodo 1.

7. Modo di operare

7.1. Prelievo del campione

a) Fertilizzante contenente contemporaneamente al massimo il 3% di zolfo (S) (=7,5%SO_3) e, al massimo, il 4% di calcio (Ca) (=5,6%CaO): pesare 5 g di concime, con la precisione di 1 mg.

b) Fertilizzante contenente contemporaneamente più del 3% di zolfo (S) e più del 4% di calcio (Ca): pesare 1 g di concime con la precisione di 1 mg.

Porre il campione in un pallone di Stohmann da 500 ml (5.1).

7.2. Dissoluzione

Aggiungere circa 400 ml di acqua. Tappare. Lasciare in agitazione 30 minuti sull'agitatore rotante 5.2.

Portare a volume con acqua. Omogeneizzare capovolgendo. Filtrare attraverso un filtro asciutto in un recipiente anch'esso asciutto. Il filtrato deve essere perfettamente limpido. Tappare il recipiente se la soluzione non viene utilizzata immediatamente.

7.3. Ossidazione dell'aliquota da analizzare.

Prelevare dalla soluzione filtrata un'aliquota non superiore a 50 ml, contenente 20-100 mg di zolfo (S), porla in un becher di capacità adeguata. Portare, se necessario, al volume di 50 ml con acqua. Aggiungere 3 ml di soluzione di idrossido di sodio (4.2) e 2 ml di soluzione di perossido di idrogeno (4.3).

Coprire con un vetro da orologio e fare bollire lentamente per un'ora sulla piastra riscaldante (5.3). Fare delle aggiunte da 1 ml di soluzione di perossido d'idrogeno finché vi è reazione evidente (5 ml) al massimo. Lasciare quindi raffreddare, togliere e lavare il vetro da orologio nel becher. Acidificare con circa 20 ml di acido cloridrico diluito (4.1). Portare a circa 300 ml con acqua. Effettuare il dosaggio dei solfati su tutta la soluzione ossidata seguendo il metodo 8.9.

Metodo 8.5

ESTRAZIONE E DETERMINAZIONE DELLO ZOLFO ELEMENTARE

Avvertenza

Il metodo di analisi utilizza solfuro di carbonio (CS_2), ciò richiede particolari misure di sicurezza riguardanti in particolare:

- Lo stoccaggio di CS_2;
- L'attrezzatura di protezione del personale;
- L'igiene del lavoro;
- La protezione contro l'incendio e le esplosioni;
- L'eliminazione del reattivo.

L'applicazione del metodo richiede personale estremamente qualificato ed una attrezzatura di laboratorio adeguata.

1. Oggetto

Il presente documento fissa un metodo per l'estrazione e la determinazione dello zolfo elementare contenuto nei fertilizzanti.

2. Campo di applicazione

Il presente metodo si applica ai fertilizzanti per i quali la vigente normativa prevede la dichiarazione dello zolfo elementare.

3. Principio

Dopo eliminazione dei composti solubili, estrazione dello zolfo elementare con solfuro di carbonio.
Determinazione gravimetrica dello zolfo estratto.

4. Reattivi

Solfuro di carbonio.

5. Apparecchiatura

5.1. Pallone di estrazione con collo smerigliato da 100 ml.

5.2. Apparecchio di Soxhlet, con relativi ditali filtranti.

5.3. Evaporatore rotante sotto vuoto.

5.4. Stufa elettrica con ventilazione regolata a 90$\pm$ 2° C.

5.5. Scatole tipo Petri in porcellana di diametro compreso tra 5 e 7 cm, ed altezza non superiore a 5 cm.

5.6. Piastra riscaldante elettrica regolabile.

6. Preparazione del campione

Vedi metodo 1.

7. Procedimento

7.1. Prelievo del campione

Introdurre da 5 a 10 g del campione, pesato con la precisione di 1 mg, nel ditale dell'apparecchio di Soxhlet (5.2).

7.2. Estrazione dello zolfo

Lavare a fondo il contenuto del ditale con acqua calda per eliminare tutti i composti solubili. Essiccare nella stufa a 90° C (5.4) per almeno un'ora. Introdurre il ditale nell'apparecchio di Soxhlet (5.2). Dopo aver introdotto alcune palline di vetro nel pallone di estrazione (5.1) tararlo (P_0) e versarvi 50 ml di solfuro di carbonio (4.1).

Raccordarlo quindi all'apparecchio di Soxhlet (5.2) ed estrarre lo zolfo elementare per 6 ore.

Interrompere il riscaldamento e, una volta raffreddato staccare il pallone di estrazione dall'apparecchio Soxhlet.

Raccordare il pallone (5.1) all'evaporatore rotante (5.3). Quando il contenuto del pallone solidifica formando una massa spugnosa, interrompere l'evaporazione.

Essiccare quindi il pallone nella stufa a 90° C (5.4) sino a peso costante (P_1). Di solito è sufficiente un'ora.

7.3 Determinazione della purezza dello zolfo estratto.

Il solfuro di carbonio potrebbe avere estratto altre sostanze oltre allo zolfo elementare. Per determinare la purezza dello zolfo si procede nel modo seguente:

dopo aver omogeneizzato nel miglior modo possibile il contenuto del pallone, prelevare da 2 a 3 g di sostanza pesarli (n) con la precisione di 1 mg. Porli nella scatola di Petri (5.5). Pesare il tutto (P_2). Metterlo sulla piastra riscaldante (5.6) regolata in modo da non superare i 220° C per non provocare la combustione dello zolfo. Continuare la sublimazione per 3-4 ore sino a peso costante (P_3).

Nota: Per taluni fertilizzanti la conoscenza del grado di purezza dello zolfo può essere priva di interesse. In questo caso, interrompere il procedimento alla fine di 7.2.

8. Espressione del risultato

La percentuale di zolfo elementare (S_0) del fertilizzante è uguale a:

$$S_0 \text{ non puro (\%) del fertilizzante} = \frac{P_1 - P_0}{m} \cdot 100$$

$$\text{Purezza dello zolfo estratto (in \%)} = \frac{P_2 - P_3}{n} \cdot 100$$

$$S_0 \text{ puro (\%) del fertilizzante} = \frac{(P_1 - P_0)\cdot(P_2 - P_3)}{m \cdot n} \cdot 100$$

dove:
m= è la massa del campione ridotto del fertilizzante espressa in g.
P_0= è la massa del pallone di Soxhlet espressa in g.
P_1= è la massa in g del pallone di Soxhlet e dello zolfo non puro dopo essiccazione.
n= è la massa dello zolfo non puro impiegato per la purificazione espressa in g.
P_2= è la massa della scatola di Petri, più il campione aggiunto al punto 7.3, espressa in g.
P_3= è la massa della scatola di Petri dopo la sublimazione dello zolfo, espressa in g.

Metodo 8.6

DETERMINAZIONE MANGANIMETRICA DEL CALCIO ESTRATTO DOPO PRECIPITAZIONE SOTTO FORMA DI OSSALATO

1. Oggetto

Il presente documento fissa un metodo per la determinazione del calcio negli estratti di fertilizzanti.

2. Campo di applicazione

Il presente metodo si applica ai fertilizzanti per i quali la vigente normativa prevede la dichiarazione del calcio totale e/o solubile in acqua.

3. Principio

Precipitazione del calcio contenuto in una aliquota della soluzione di estrazione, sotto forma di ossalato. Dopo separazione e dissoluzione dell'ossalato, titolazione dell'acido ossalico con il permanganato di potassio.

4. Reattivi.

4.1.Acqua distillata

4.2.Acido cloridrico diluito (1:1).

Un volume di acido cloridrico (densità 1,18) più un volume di acqua.

4.3.Acido solforico (1:10).

Un volume di acido solforico (densità 1,84) in 10 volumi di acqua.

4.4.Soluzione di ammoniaca (1:1).

Un volume di ammoniaca (densità 0,88) più un volume di acqua.

4.5. Soluzione satura di ossalato di ammonio ($(NH_4)_2 C_2O_4$ H_2O) a temperatura ambiente (circa 40g/l).

4.6. Soluzione di acido citrico al 30% (m/v).

4.7. Soluzione di cloruro di ammonio al 5% (m/v).

4.8. Soluzione di blu di bromotimolo allo 0,1% (m/v), in etanolo al 95%.

4.9. Soluzione di verde di bromocresolo allo 0,04% (m/v) in etanolo al 95%.

4.10. Soluzione titolata di permanganato di potassio 0,02M.

5. Apparecchiatura

5.1. Crogiolo filtrante in vetro sinterizzato con porosità da 5 a 20 mm.

5.2. Bagnomaria.

6. Preparazione dell'aliquota da analizzare

Prelevare con una pipetta di precisione un'aliquota della soluzione di estrazione ottenuta con il metodo 8.1 o 8.3 e contenente da 15 a 50 mg di Ca (equivalenti a 21 - 70 mg di CaO). Sia v_2 il volume di tale aliquota.

Versarla in un becher da 400 ml. Neutralizzare se necessario (viraggio dell'indicatore 4.7 da giallo a blu) con qualche goccia di ammoniaca (4.3).

Addizionare 1 ml della soluzione di acido citrico (4.5) e 5 ml della soluzione di cloruro di ammonio (4.6).

7. Precipitazione dell'ossalato di calcio

Aggiungere circa 100 ml di acqua distillata. Portare ad ebollizione, aggiungere da 8 a 10 gocce di indicatore (4.8) e, goccia a goccia, 50 ml di una soluzione calda di ossalato di ammonio (4.4). Se si forma un precipitato, scioglierlo aggiungendo alcune gocce di acido cloridrico (4.1). Neutralizzare molto lentamente con la soluzione ammoniacale (4.3) agitando in continuazione sino ad ottenere un PH compreso tra 4,4 e 4,6 (viraggio dell'indicatore (4.8) da verde a blu). Porre il becher sul bagnomaria (5.2) bollente per circa 30 minuti. Togliere il becher dal bagno, lasciarlo riposare per un'ora e filtrare quindi attraverso il crogiolo (5.1).

8. Titolazione dell'ossalato precipitato

Lavare il becher ed il crogiolo sino ad eliminazione completa dell'eccesso di ossalato di ammonio (questo può essere verificato con l'assenza di cloruro nelle acque di lavaggio). Porre il crogiolo nel becher da 400 ml e sciogliere il precipitato con 50 ml di acido solforico caldo (4.2). Aggiungere acqua distillata nel becher sino ad ottenere 100 ml circa. Portare alla temperatura di 70 - 80° C e titolare

goccia a goccia con una soluzione di permanganato (4.9) sino a quando la colorazione rosa persiste per un minuto. Sia n il volume necessario.

9. Espressione dei risultati -

Il tenore in calcio del fertilizzante è:

$$Ca\ (\%) = n \cdot 0{,}2004 \cdot \frac{t}{0{,}02} \cdot \frac{v_1}{v_2 \cdot m}$$

dove
n= ml di permanganato 0,02 M impiegati.
m= massa del campione in grammi.
v_2= volume in ml dell'aliquota.
v_1= volume in ml della soluzione di estrazione ottenuta con metodo 8.2 o 8.3.
t= molarità della soluzione di permanganato.

$$CaO\ (\%) = Ca\ (\%) \cdot 1{,}400.$$

Metodo 8.7

DOSAGGIO DEL MAGNESIO PER SPETTROMETRIA DI ASSORBIMENTO ATOMICO

1. Oggetto

Il presente documento fissa un metodo per la determinazione del magnesio negli estratti di fertilizzanti.

2. Campo di applicazione

Il presente metodo si applica agli estratti di fertilizzanti ottenuti con i metodi 8.1 e 8.3 per i quali è prevista la dichiarazione del magnesio totale o del magnesio solubile in acqua, ad eccezione del concime n. 7 (Kieserite con solfato di potassio), di cui all'allegato 1A punto 1.3 della legge 748/1984, al quale si applica il metodo 8.8.

Il presente metodo è applicabile a tutti gli estratti di fertilizzanti che contengono elementi in quantità tali da interferire nella determinazione complessometrica del magnesio.

3. Principio

Dopo aver diluito opportunamente l'estratto, si effettua la determinazione del magnesio per spettrometria di assorbimento atomico.

4. Reattivi

4.1. Acido cloridrico diluito 1M circa.

4.2. Acido cloridrico diluito 0,5M circa.

4.3. Soluzione di riferimento di magnesio a 1,00 mg/ml.

4.3.1. Sciogliere 1,013 g di solfato di magnesio ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$) nella soluzione di acido cloridrico 0,5M (4.2) e portare a 100 ml con lo stesso acido.

4.3.2. Oppure:

Pesare 1,658 g di ossido di magnesio (MgO), precedentemente calcinato per eliminare qualsiasi traccia di carbonati. Porlo in un becher con 100 ml di acqua e 120 ml di acido cloridrico 1M (4.1). Dopo dissoluzione, trasferire quantitativamente in un pallone tarato da 1000 ml, portare a volume con acqua ed omogeneizzare capovolgendo.

4.3.3. Oppure:

Soluzione campione reperibile in commercio.

Il laboratorio è responsabile del controllo di tali soluzioni campione.

4.4. Soluzione di cloruro di stronzio.

Sciogliere 75 g di cloruro di stronzio ($SrCl_2 \cdot 6H_2O$) in una soluzione di acido cloridrico diluito (4.2) e portare a 500 ml con la stessa soluzione di acido.

5. Apparecchiatura

5.1. Spettrometro di assorbimento atomico, dotato di lampada al magnesio, regolata a 285,2 nm. Fiamma acetilene-aria.

6. Preparazione della soluzione da analizzare

Vedi metodi 8.1 e 8.3.

7. Modo di operare

7.1. Se il concime ha un tenore dichiarato in magnesio (Mg) superiore al 6% (equivalente al 10% di MgO), prelevare 25 ml (v_1) della soluzione di estrazione (6). Versarli in un pallone tarato da 100 ml e portare a volume con acqua. Omogeneizzare. Sia $D_1=100/v_1$ il fattore di diluizione.

7.2. Prelevare con una pipetta 10 ml della soluzione di estrazione (6) o della soluzione (7.1). Versarli in un pallone tarato da 200 ml. Portare a volume con la soluzione di acido cloridrico 0,5M (4.2). Omogeneizzare. Fattore di diluizione: 200/10.

7.3. Diluire un certo volume (V_2) di detta soluzione (7.2) a 100 ml con la soluzione di acido cloridrico 0,5M (4.2) per ottenere una concentrazione che cada nella zona di lavoro ottimale dello spettrometro (5.1). Sia $D_2=100/v_2$ il fattore di diluizione.

La soluzione finale deve contenere il 10% v/v della soluzione di cloruro di stronzio (4.4).

7.4. Preparazione della soluzione in bianco:

Preparare una soluzione in bianco ripetendo tutto il procedimento a partire dall'estrazione (metodo di estrazione 8.1 e 8.3) ed omettendo soltanto il campione del fertilizzante.

7.5. Preparazione delle soluzioni per la curva di taratura.

Preparare almeno 5 soluzioni di riferimento a concentrazioni crescenti corrispondenti alla zona di misura ottimale dell'apparecchio (5.1), diluendo la soluzione di riferimento (4.3) con l'acido cloridrico 0,5M.

Queste soluzioni devono contenere il 10% v/v della soluzione di cloruro di stronzio (4.4).

7.6. Misure

Preparare lo spettrometro (5.1) per le misurazioni a 285,2 nm.
Polverizzare nell'ordine le soluzioni di riferimento (7.5), la soluzione del campione (7.3) e la soluzione in bianco (7.4) polverizzando tra una misura e l'altra dell'acqua distillata. Ripetere tale operazione 3 volte.

Determinare la curva di taratura riportando in ordinate il valore ottenuto con lo spettrometro per ciascuna delle soluzioni di taratura (7.5) ed in ascisse le corrispondenti concentrazioni di magnesio espresse in ug/ml.

Determinare quindi, con l'ausilio della curva di taratura, la concentrazione in magnesio della soluzione campione (7.3), sia essa x_s, e la concentrazione della soluzione in bianco (7.4), sia essa x_b.

8. Espressione dei risultati

Calcolare la quantità di magnesio (Mg) o di ossido di magnesio (MgO) presente nel campione in base alle soluzioni di riferimento tenendo conto della prova in bianco.

Il tenore in magnesio (Mg), espresso in percentuale di fertilizzante è:

$$Mg(\%) = \frac{(x_s - x_b) \cdot D_1 \cdot (200/10) \cdot D_2 \cdot 500}{1\,000 \cdot 1\,000\ M} \cdot 100$$

con:
x_s = concentrazione della soluzione da analizzare letta sulla curva di taratura, in ug/ml.
x_b = concentrazione della soluzione in bianco letta sulla curva di taratura, in ug/ml.
D_1 = fattore di diluizione qualora si effettui la diluizione di cui in 7.1. Il suo valore è 4 se si prelevano 25ml. Il suo valore è 1 se non si effettua tale diluizione.
D_2 = fattore di diluizione in 7.3.
M = massa in grammi del campione sottoposto ad estrazione.

$$MgO\ (\%) = Mg\ (\%)/0,6$$

Metodo 8.8

DETERMINAZIONE COMPLESSOMETRICA DEL MAGNESIO

1. Oggetto

Il presente documento fissa un metodo per la determinazione del magnesio negli estratti di fertilizzanti.

2. Campo di applicazione

Il presente metodo si applica ai seguenti estratti dei fertilizzanti per i quali è prevista la determinazione del magnesio totale e/o del magnesio solubile in acqua.

3. Principio

Solubilizzazione del magnesio con uno dei metodi da 8.1 a 8.3. Prima titolazione con EDTA del Ca+Mg in presenza di nero eriocromo T. Seconda titolazione con EDTA del calcio in presenza di calceina o di acido calconcarbonico. Determinazione del magnesio per differenza.

4. Reattivi

4.1. Soluzione campione di magnesio 0,05 M

4.1.1. Sciogliere 1,232 g di solfato di magnesio ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$) nella soluzione di acido cloridrico 0,5M (4.11) e portare a 100 ml con lo stesso acido.

4.1.2. Oppure: Pesare 2,016 g di ossido di magnesio, previamente calcinato in modo da eliminare ogni traccia di carbonati. Trasferirli in un becher con 100 ml di acqua. Aggiungere, agitando, 120 ml di acido cloridrico 1M circa (4.12). Dopo la dissoluzione travasare quantitativamente in un matraccio tarato da 1000 ml. Portare a volume ed omogeneizzare.

1 ml delle suddette soluzioni 4.1.1 e 4.1.2 dovrà contenere 1,216 mg di Mg (=2,016 mg di MgO). I laboratori sono responsabili del controllo del titolo di questa soluzione campione.

4.2. Soluzione di EDTA 0,05 M

Pesare 18,61 g del sale bisodico di idrato dell'acido etilen-diaminotetracetico ($C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8 \cdot 2H_2O$), trasferirli in un becher da 1000 ml e scioglierli con 600 - 800 ml di acqua. Travasare quantitativamente la soluzione in un pallone tarato da 1000 ml. Portare a volume ed omogeneizzare. Controllare tale soluzione con la soluzione (4.1), prelevando 20 ml di quest'ultima e titolando con la tecnica analitica al punto 8.2.

1 ml della soluzione di EDTA deve corrispondere a 1,216 mg di Mg (= 2,016mg di MgO) e a 2,004 mg di Ca (= 2,804 mg di CaO). (Vedi note 10.1 e 10.6).

4.3. Soluzione campione di calcio 0,05 M

Pesare 5,004 g di carbonato di calcio secco per analisi e trasferirli in un becher con 100 ml di acqua. Aggiungere lentamente, agitando, 120 ml di acido cloridrico circa 1M (4.12). Portare ad ebollizione per eliminare l'anidride carbonica, raffreddare e travasare quantitativamente in pallone tarato da 1000 ml, portare a volume con acqua ed omogeneizzare. Controllare la corrispondenza di questa soluzione con la soluzione (4.2) secondo la tecnica analitica descritta al punto 8.3.

1 ml di questa soluzione dovrà contenere 2,004 mg di Ca (= 2,804 mg di CaO) e corrispondere ad 1 ml della soluzione EDTA 0,05 M (4.2).

4.4. Indicatore calceina

Miscelare accuratamente in mortaio 1 g di calceina con 100 g di cloruro di sodio. Utilizzare 0,010 g di questa miscela. L'indicatore vira dal verde all'arancione. Si dovrà titolare fino ad ottenere una colorazione arancione priva di riflessi verdi.

4.5. Indicatore acido calconcarbonico

Sciogliere 0,40 g di acido calconcarbonico in 100 ml di metanolo. Questa soluzione si conserva per circa 4 settimane. Utilizzare 3 gocce di questa soluzione. L'indicatore vira dal rosso al blu. Si dovrà titolare fino ad ottenere una colorazione blu priva di riflessi rossi.

4.6. Indicatore nero eriocromo T

Sciogliere 0,30 g di nero eriocromo T in una miscela di 25 ml di 1-propanolo e di 15 ml di trietanolamina. Questa soluzione si conserva per circa 4 settimane. Utilizzare 3 gocce di questa soluzione. Questo indicatore vira dal rosso al blu. Si dovrà titolare fino ad ottenere una colorazione blu priva di riflessi rossi. Per apprezzare il punto di viraggio può risultare necessario aggiungere, durante la titolazione, 1 ml della soluzione campione di magnesio (4.1).

In presenza contemporanea di calcio e magnesio, viene complessato dall'EDTA prima il calcio, poi il magnesio; in questo caso si ottiene dalla titolazione il totale dei due elementi.

4.7. Soluzione di cianuro di potassio

Soluzione acquosa al 2% di KCN (non aspirare con la bocca e vedere nota 10.7).

4.8. Soluzione di idrossido di potassio e di cianuro di potassio

Sciogliere in acqua 280 g di KOH e 66 g di KCN, portare a volume di un litro ed omogeneizzare.

4.9. Soluzione tampone pH 10,5

Sciogliere in un pallone tarato da 500 ml contenente 200 ml di acqua, 33 g di cloruro di ammonio, aggiungere 250 ml di ammoniaca (d=0,91), portare a volume con acqua ed omogeneizzare.

Controllare periodicamente il pH di questa soluzione.

4.10. Acido cloridrico diluito 1:1

Un volume di acido cloridrico (densità 1,18) più un volume di acqua.

4.11. Soluzione di acido cloridrico circa 0,5 M.

4.12. Soluzione di acido cloridrico circa 1 M.

4.13. Soluzione di idrossido di sodio 5 M.

5. Apparecchiatura

5.1. Agitatore magnetico o meccanico

5.2. pH-metro

6. Prova di controllo

Effettuare una determinazione su aliquote delle soluzioni campione (4.1 e 4.3) tali da avere un rapporto Ca/Mg approssimativamente uguale a quello della soluzione da analizzare.

A questo scopo prelevare una quantità (a) della soluzione campione (4.3) e una (b-a) della soluzione campione (4.1).

(a) e (b) sono i millilitri di soluzione di EDTA utilizzati nelle due titolazioni effettuate sulla soluzione in esame. Questo procedimento è corretto solo se le soluzioni di EDTA, di calcio e di magnesio sono esattamente equivalenti. Diversamente, è necessario apportare le correzioni.

7. Preparazione della soluzione da analizzare

Vedi metodi 8.1 e 8.3

8. Determinazione

8.1. Aliquota da prelevare

L'aliquota deve contenere nella misura del possibile da 9 a 18 mg di magnesio (= 15-30 mg di MgO).

8.2. Titolazione in presenza di nero eriocromo T.

Con una pipetta prelevare una aliquota della soluzione di cui al punto 7 da analizzare e trasferirla in un becher da 400 ml; Neutralizzare al pH-metro l'acido in eccesso con la soluzione di idrossido di sodio 5 M (4.13). Diluire con acqua fino a circa 100 ml. Aggiungere 5 ml della soluzione tampone (4.9). Il pH misurato potenziometricamente dovrà essere uguale a 10,5 ± 0,1. Aggiungere 2 ml della soluzione di

cianuro di potassio (4.7) e 3 gocce dell'indicatore nero eriocromo (4.6). Titolare con la soluzione di EDTA (4.2) agitando moderatamente con l'agitatore (5.1) (vedi punti 10.2, 10.3, 10.4). Sia "b" il numero di ml di soluzione di EDTA 0,05 molare.

8.3. Titolazione in presenza di calceina o di acido calconcarbonico

Con una pipetta prelevare una aliquota della soluzione da analizzare uguale a quella impiegata nella titolazione precedente e trasferirla in un bicchiere da 400 ml: neutralizzare al pH-metro l'acido in eccesso con la soluzione di idrossido di sodio 5 M (4.13). Diluire con acqua fino a 100 ml circa. Aggiungere 10 ml della soluzione di idrossido di potassio e di cianuro di potassio (4.8) e le quantità prescritte dell'indicatore (4.4 o 4.5). Titolare con la soluzione di EDTA (4.2) agitando moderatamente con l'agitatore (5.1) (vedi punti 10.2, 10.3, 10.4). Sia "a" il numero di ml di soluzione di EDTA 0,05 molare.

9. Espressione dei risultati

Il tenore in Magnesio del fertilizzante è dato da:

$$MgO(\%) = \frac{(b - a) \cdot T}{M}$$

$$Mg(\%) = \frac{(b - a) \cdot T}{M}$$

con:
a= ml di EDTA 0,05 molare impiegata nella titolazione in presenza di calceina e di acido calconcarbonico.
b= ml di EDTA 0,05 molare impiegata nella titolazione in presenza di nero eriocromo T.
M= massa di campione espressa in g presente nell'aliquota prelevata.
T= 0,2016 x molarità della soluzione di EDTA/0,05 (vedi 4.2).
T'= 0,1216 x molarità della soluzione di EDTA/0,05 (vedi 4.2).

10. Note

10.1. Il rapporto stechiometrico EDTA-metallo nelle analisi complessometriche è sempre 1:1, a prescindere dalla valenza del metallo e benchè l'EDTA sia quadrivalente. La soluzione di titolazione dell'EDTA e le soluzioni di riferimento saranno quindi molari e non normali.

10.2. Gli indicatori complessometrici sono spesso sensibili all'azione dell'aria. Durante la titolazione la soluzione può sbiadire. Occorre aggiungere allora una o due gocce di indicatore. Questo è soprattutto il caso del nero eriocromo e dell'acido calconcarbonico.

10.3. I complessi metallo-indicatore sono a volte relativamente stabili e può verificarsi un ritardo del viraggio. Le ultime gocce di EDTA debbono essere aggiunte lentamente ed occorre essere sicuri di non aver superato il punto di viraggio aggiungendo una goccia della soluzione 0,05 M di magnesio (4.1) o di calcio (4.3). E' questo in particolare il caso del complesso eriocromo-magnesio.

10.4. Occorre osservare il viraggio dell'indicatore non dall'alto verso il basso ma orizzontalmente attraverso la soluzione ed il becher deve essere posto su un fondo bianco adeguatamente esposto alla luce.

Un altro modo per osservare bene il viraggio è quello di porre un becher su un vetro smerigliato, illuminato moderatamente da sotto (lampada da 25W).

10.5. L'esecuzione di questa analisi richiede una certa esperienza. Sarà bene pertanto esercitarsi ad osservare i viraggi con le soluzioni di riferimento (4.1 e 4.3). Si consiglia di fare effettuare tutte le determinazioni dallo stesso analista.

10.6. L'uso di una soluzione di EDTA a titolo garantito (ad esempio Titrisol, Normex) può semplificare il controllo dell'equivalenza delle soluzioni di riferimento (4.1, 4.2 e 4.3).

10.7. Le soluzioni contenenti cianuro di potassio non debbono essere gettate nella rete di scarico senza avere trasformato prima il cianuro in un composto non nocivo. Ad esempio, per ossidazione con ipoclorito di sodio dopo alcalinizzazione.

Metodo 8.9

DETERMINAZIONE DEI SOLFATI

1. Oggetto

Il presente documento fissa un metodo di determinazione dello zolfo presente come solfato negli estratti di fertilizzanti.

2. Campo di applicazione

Il presente metodo si applica alla determinazione dei solfati presenti negli estratti ottenuti con i metodi 8.1, 8.2, 8.3 e 8.4.

3. Principio

Determinazione gravimetrica dei solfati precipitati come solfato di bario.

4. Reattivi

4.1. Acido cloridrico diluito: 1:1

Un volume di acido cloridrico (densità 1,18) più un volume di acqua.

4.2.Cloruro di bario $BaCl_2 \cdot 2H_2O$, soluzione acquosa 122 g/l.

4.3.Nitrato di argento, soluzione acquosa 5 g/l.

5. Apparecchiatura

5.1.Capsule di porcellana per incenerimento.

5.2.Bagnomaria.

5.3.Stufa di essiccazione elettrica regolata a 105°C $\pm$ 1°C.

5.4.Forno elettrico regolato a 800°C $\pm$ 50°C, in atmosfera ossidante.

6. Modo di operare

6.1.Prelievo della soluzione

Prelevare con una pipetta un'aliquota di una delle soluzioni di estrazione indicate al paragrafo 2 contenente 20-100 mg di zolfo (S), cioè 50-250 mg di SO_3.

Porre detta aliquota in un becher di capacità adeguata. Aggiungere 20 ml di acido cloridrico diluito (4.1). Portare a circa 300 ml con acqua.

6.2.Precipitazione

Portare la soluzione ad ebollizione. Aggiungere goccia a goccia 20 ml circa di soluzione di cloruro di bario (4.2) agitando energicamente la soluzione contenuta nel becher. Fare bollire per alcuni minuti.

Immergere il becher coperto con un vetro da orologio nel bagnomaria bollente (5.2) per un'ora. Lasciare quindi riposare a caldo (circa 60°C) sino alla chiarificazione del surnatante. Togliere dal bagnomaria e lasciare raffreddare. Decantare la soluzione chiara filtrando attraverso un filtro esente da ceneri a filtrazione lenta. Lavare più volte il precipitato per decantazione con un volume adeguato di acqua calda.
Filtrare e proseguire il lavaggio del precipitato sul filtro sino ad eliminazione dei cloruri. Effettuare la verifica con la soluzione di nitrato d'argento (4.3).

6.3.Incenerimento e pesata del precipitato

Porre il filtro con il precipitato in una capsula di porcellana (5.1) precedentemente tarata con la precisione di 0,1 mg. Essiccare nella stufa (5.3) e calcinare per una mezz'ora a circa 800°C (5.4). Lasciare raffreddare in essiccatore e pesare con la precisione di 0,1 mg.

7. Espressione dei risultati

1 mg di solfato di bario corrisponde a 0,137 mg di zolfo (S) oppure a 0,343 mg di SO_3.

Il tenore in zolfo (S) del fertilizzante è dato da:

$$S(\%) = w \cdot 0{,}0137 \cdot \frac{v_1}{v_2 \cdot m}$$

$$SO_3(\%) = S(\%) \cdot 2{,}5$$

dove:
w= peso del precipitato di solfato di bario in mg.
v_1= volume della soluzione di estrazione in ml.
v_2= volume dell'aliquota in ml.
m= massa del campione sottoposto all'analisi in g.

Metodo 8.10

DETERMINAZIONE DEL SODIO ESTRATTO

1. Oggetto

Il presente documento fissa un metodo per il dosaggio del sodio negli estratti di fertilizzanti.

2. Campo di applicazione

Il presente metodo si applica ai fertilizzanti per i quali la vigente normativa prevede la dichiarazione del sodio.

3. Principio

Dopo opportuna diluizione dell'estratto ottenuto con i metodi 8.1 e 8.3, si determina il tenore in sodio della soluzione per spettrometria ad emissione di fiamma.

4. Reattivi

4.1.Acido cloridrico diluito (1:1)

Un volume di acido cloridrico (densità 1,18) ed un volume di acqua.

4.2.Nitrato di alluminio $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$.

4.3.Cloruro di cesio, CsCl.

4.4.Cloruro di sodio anidro, NaCl.

4.5.Soluzione di cloruro di cesio e di nitrato di alluminio.

In una beuta tarata da 1000 ml, sciogliere in acqua 50 g di cloruro di cesio (4.3) e 250 g di nitrato di alluminio (4.2). Portare a volume con acqua. Omogeneizzare capovolgendo.

4.6.Soluzione di riferimento di sodio, 1 mg/ml di Na.

In un pallone tarato da 1000 ml, sciogliere in acqua 2,542 g di cloruro di sodio (4.4). Aggiungere 10 ml di acido cloridrico (4.1). Portare a volume con acqua. Omogeneizzare capovolgendo.

5. Apparecchiatura

Spettrometro ad emissione di fiamma regolato alla lunghezza d'onda di 589,3 nm.

6. Soluzioni di riferimento

6.1. Versare 10 ml della soluzione (4.6) in un matraccio tarato da 250 ml. Portare a volume con acqua. omogeneizzare capovolgendo.

6.2. In alcuni matracci tarati da 100 ml, versare 0,5-10-15-20 e 25 ml della soluzione intermedia (6.1). Aggiungere 10 ml della soluzione (4.5). Portare a volume con acqua e omogeneizzare capovolgendo.

Concentrazione delle soluzioni: 0,2-4-6-8-10, ug/ml di Na.

7. Preparazione delle soluzioni da analizzare

A seconda del tenore di sodio previsto nella soluzione di estrazione (5 g di fertilizzante in 500 ml), diluire secondo quanto riportato nella tabella seguente:

Na_2O(%)	Na(%)	Diluizione intermedia		Diluizione finale		Fattore di diluizione
		Prelievo (ml)(v_2)	Diluizione a ml (v_3)	Prelievo (ml)(v_4)	Diluizione a ml	
3-5	2,2-3,7	10	50	10	100	50
5-10	3,7-7,4	10	100	10	100	100
10-20	7,4-15	10	100	5	100	200
20-38	15-28	5	100	5	100	400

La diluizione intermedia va effettuata con l'acqua. Per la diluizione finale, aggiungere nel pallone tarato da 100 ml 10 ml della soluzione (4.5).

Nel caso si effettuino pesate di 1 g di fertilizzante, (1 g di fertilizzante in 500 ml) moltiplicare per 5 il prelievo per la diluizione finale (v_4).

8. Determinazioni

Preparare lo spettrofotometro (5.1) per le misurazioni a 589,3 nm. Tarare l'apparecchio misurando la risposta delle soluzioni di riferimento (6.2). Regolare quindi la sensibilità dell'apparecchio in modo da poter utilizzare tutta la scala quando viene utilizzata la soluzione di riferimento a concentrazione più elevata.

Misurare quindi la risposta della soluzione del campione da analizzare (7). Ripetere tre volte questa operazione.

9. Calcolo dei risultati

Determinare la curva di taratura riportando in ordinata le medie delle riposte per ciascuna delle soluzioni di riferimento e in ascissa le concentrazioni corrispondenti espresse in ug/ml. Determinare quindi sulla curva la concentrazione in sodio in base alle soluzioni di riferimento tenendo conto delle diluizioni effettuate. Esprimere i risultati in percentuale del campione. La percentuale in sodio (Na) del fertilizzante è data da:

$$Na(\%) = x \cdot \frac{v_3}{v_4} \cdot \frac{v_1}{v_2} \cdot \frac{10^{-2}}{m}$$

$$Na_2O(\%) = Na(\%) \cdot 1{,}348$$

dove:

x = concentrazione della soluzione introdotta nello spettrofotometro in ug/ml.
v_1= volume della soluzione di estrazione in ml.
v_2= volume dell'aliquota per la diluizione intermedia in ml.
v_3= volume della diluizione intermedia in ml.
v_4= volume dell'aliquota in ml per la diluizione finale (in 100 ml).
m = massa in g del campione.

Parte seconda - METODI DI ANALISI NAZIONALI

Il seguente metodo si inserisce dopo il metodo ufficiale per la determinazione del carbonio organico secondo SPRINGER-KLEE, pubblicato nei Metodi ufficiali di analisi - Supplemento n. 1.

VALUTAZIONE DEL CARBONIO ORGANICO DI ORIGINE BIOLOGICA ESTRAIBILE O GIA' ESTRATTO E FRAZIONAMENTO E QUANTIFICAZIONE DEL CARBONIO UMIFICATO PRESENTE IN ALCUNI TIPI DI FERTILIZZANTI

1. OGGETTO

Il metodo, articolato in 4 sezioni per rendere più semplice l'organizzazione dell'analisi, definisce le modalità per:

Sezione 1: l'estrazione del carbonio organico in soda e sodio pirofosfato 0,1M e la preparazione dei campioni per la determinazione del carbonio organico nei prodotti già trattati industrialmente a tale scopo.

Sezione 2: il frazionamento del carbonio organico umificato presente negli estratti in soda e sodio pirofosfato o in acqua, mediante l'uso di apposito supporto cromatografico.

Sezione 3: la determinazione del carbonio organico negli estratti e nei liquidi frazionati per ossidazione con bicromato di potassio;

Sezione 4: la definizione ed espressione dei parametri di umificazione.

2. CAMPO DI APPLICAZIONE

Il metodo è applicabile ai seguenti fertilizzanti: torba umificata, leonardite, vermicompost da letame, ammendanti da residui solidi urbani (compost maturo), estratti umici, umati solubili, letame essiccato ed altri prodotti per i quali in futuro venga richiesta la sua applicazione nell'ambito della legislazione sui fertilizzanti.
Per i fertilizzanti per i quali venga dichiarata la presenza di carbonio organico umificato già in forma estratta (es. umati solubili liquidi e solidi, estratti umici in forma solida o in soluzione) il procedimento analitico prevede la sola dissoluzione in acqua (6.1.2).

3. PREPARAZIONE DEL CAMPIONE

Per i prodotti solidi, il campione rappresentativo viene essiccato a 60°C fino a peso costante, macinato e vagliato finchè tutto il campione passa attraverso un vaglio da 0,2 mm. Sul campione così preparato verrà effettuata una misura dell'umidità residua alla temperatura di 105°C in concomitanza con l'esecuzione dell'analisi riportata nel titolo.

Per i prodotti già in soluzione o in sospensione si opererà direttamente sul campione tal quale previa accurata omogeneizzazione.

4. REAGENTI

Nel corso dell analisi utilizzare acqua distillata o di purezza equivalente e reattivi di qualità riconosciuta.

4.1 - Sezione 1 - Estrazione del carbonio organico

4.1.1 Soluzione estraente di soda e sodio pirofosfato 0,1 M: pesare 44,6 g di $Na_4P_2O_7 \cdot 10\ H_2O$ in un matraccio tarato da 1000 ml, aggiungere 4 g di NaOH, sciogliere in circa 900 ml di acqua distillata e portare a volume.

4.1.2 Azoto gassoso.

4.2 - Sezione 2 - Frazionamento del carbonio organico umificato

4.2.1 Acido solforico al 50% (v/v) a partire da H_2SO_4 al 96% (m/m) (d=1,84).

4.2.2 Acido solforico 0,005M.

4.2.3 Polivinilpirrolidone resina insolubile (del tipo PVP Cod. 85648/7 Aldrich, West Germany).

4.2.4 Sodio idrato 0,5 M.

4.3 - Sezione 3 - Determinazione del carbonio organico in soluzione

4.3.1 Acido solforico 96% (m/m); (d=1,84).

4.3.2 Bicromato di potassio ($K_2Cr_2O_7$), soluzione 1/3 M: porre 98,08 g di $K_2Cr_2O_7$ polverizzato ed essiccato (1 ora a 130-140°C) in un matraccio tarato da 1000 ml ed aggiungere circa 800 ml di acqua distillata. Agitare sino a dissoluzione completa, portare a volume con acqua distillata ed omgeneizzare.

4.3.3 Acido fosforico 85% (d=1,71).

4.3.4 Solfato ferroso (II), soluzione 0,4 M : sciogliere in un matraccio tarato da 1000 ml 111,2 g di solfato ferroso ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$) in circa 500 ml di acqua distillata, agitare fino a completa dissoluzione e aggiungere 20 ml di H_2SO_4 (4.3.1). Raffreddare, portare a volume con acqua distillata ed omogeneizzare. La soluzione deve essere preparata giornalmente.

4.3.5 Acido 4-difenilamminosolfonico, indicatore: porre 0,2 g di sale di bario dell'acido difenilammino-solfonico in matraccio tarato da 100 ml, aggiungere circa 50 ml di acqua distillata ed agitare fino a completa dissoluzione, portare a volume ed omogeneizzare.

Oppure: porre 0,2 g di 4-difenilammina-solfonato sodico ($C_{12}H_{10}NaNO_3S$) in un matraccio tarato da 100 ml, sciogliere in H_2SO_4 (4.3.1) e portare a volume sempre in H_2SO_4 (4.3.1).

Nel caso venga adottata la titolazione in automatico, i reagenti di cui ai punti 4.3.3 e 4.3.5 non sono necessari.

4.4 - Sezione 4 - Parametri di umificazione

Nessun reagente.

5. APPARECCHIATURA

Corrente attrezzatura da laboratorio e:

5.1 - Sezione 1 - Estrazione del carbonio organico

5.1.1 Stufa.

5.1.2 Setaccio con luce netta delle maglie di 0,2 mm.

5.1.3 Agitatore a scosse in bagno d'acqua termoregolabile a 65°C (agitatore del tipo Dubnoff).

5.1.4 Centrifuga.

5.1.5 Tubi da centrifuga da 150 ml.

5.1.6 Unità filtrante composta da beuta per vuoto, attacco per filtrazione e pompa per vuoto (è sufficiente anche la depressione creata da una normale pompa ad acqua).

5.1.7 Filtri da 0,8 μm del tipo HA della Millipore (fare attenzione, comunque, che non siano in cellulosa).

5.2 - Sezione 2 - Frazionamento del carbonio organico umificato

5.2.1 Centrifuga.

5.2.2 Tubi da centrifuga da 40 ml.

5.2.3 Siringhe ipodermiche da 10 cm^3.

5.2.4 Lana di vetro in fibre.

5.3 - Sezione 3 - Determinazione del carbonio organico in soluzione

Al fine di avere maggiore uniformità nel procedimento analitico si consiglia di usare vetreria del tipo Duran.

5.3.1 Matraccio per attacco del tipo già descritto nel metodo ufficiale per la determinazione del carbonio organico secondo Springer & Klee - Metodi ufficiali di analisi - supplemento n. 1

5.3.2 Termometro con scala fino a 200 °C con graduazioni di 1°C e porta-termometro come già descritto nel metodo ufficiale per la determinazione del carbonio organico secondo Springer & Klee - Metodi ufficiali di analisi - Supplemento n. 1.

5.3.3 Bunsen con piastre di protezione in vetroceramica tipo Ceran della Duran.

5.3.4 Titolatore automatico (opzionale) dotato di elettrodo combinato di Pt-Ag/AgCl.

5.4 - Sezione 4 - **Parametri di umificazione**

Nessuna apparecchiatura.

6. PROCEDIMENTO

6.1 - Sezione 1 - Estrazione del carbonio organico

6.1.1 Prodotti contenenti carbonio organico estraibile in soda e sodio pirofosfato 0,1M.

Pesare 2 g di campione preparato secondo quanto riportato al punto 3 in matraccio di Erlenmeyer da 250 ml (beuta), addizionare 100 ml di soluzione estraente (4.1.1), insufflare per 1 minuto con N_2 (4.1.2), tappare ermeticamente, porre in agitatore a scosse (regolato a 65°C e 80 scosse al minuto) per 48 ore. Raffreddare poi il matraccio in bagno freddo e travasare quantitativamente in tubo da centrifuga da 150 ml. Centrifugare a 2.500-2.700 rpm per 20 minuti. Filtrare il surnatante su filtri del tipo HA da 0,8 μm (5.1.7). Travasare il filtrato in recipiente pulito e asciutto, insufflare nuovamente per 1 minuto N_2 (4.1.2) e tappare ermeticamente. I campioni se non vengono analizzati in giornata devono essere conservati in frigorifero a 4 °C e solo per alcuni giorni.

6.1.2 Prodotti contenenti carbonio organico già in forma estratta

6.1.2.1 Estratti solidi - Pesare 0,5 g di campione in matraccio di Erlenmeyer da 250 ml (beuta), addizionare 100 ml di acqua distillata, tappare ermeticamente, porre in agitatore a scosse a temperatura ambiente per 30 minuti per facilitare la dissoluzione del materiale. Travasare quantitativamente in tubo da centrifuga da 150 ml. Centrifugare a 2.500-2.700 rpm per 20 minuti. Filtrare il surnatante su filtri del tipo HA da 0,8 μm (5.1.7). Travasare il filtrato in recipiente pulito ed asciutto, insufflare per 1 minuto N_2 (4.1.2) e tappare ermeticamente. I campioni se non vengono analizzati in giornata devono essere conservati in frigorifero a 4 °C e solo per alcuni giorni.

6.1.2.2 Estratti in soluzione - Nel caso di campioni già in soluzione (es. estratti umici) si procederà ad una diluizione (per esempio 1:25) con aggiunta di acqua distillata, alla centrifugazione e filtrazione come descritto al punto 6.1.2.1 a partire da: "Centrifugare a 2500-2700 rpm ...".

6.2. - Sezione 2 - Frazionamento del carbonio organico umificato

6.2.1 Preparazione del polivinilpirrolidone (PVP) - Introdurre circa 50 g di polvere di polivinilpirrolidone insolubile (4.2.3) in un contenitore trasparente almeno da 1-1,5 litri, aggiungere energicamente acqua di rubinetto ed agitare molto accuratamente la miscela. Lasciare decantare le parti più grossolane per circa 10-15 minuti e scartare le frazioni più fini. Ripetere l'operazione con acqua di rubinetto per due volte. Lavare ora per due volte con acqua distillata eliminando sempre la frazione fine ancora in sospensione, quindi aggiungere una soluzione 0,005M di H_2SO_4 (4.2.2) tale da acidificare la resina. Il PVP così preparato deve essere conservato in contenitore chiuso anche a temperatura ambiente, ma sempre ricoperto di soluzione.

6.2.2 Preparazione delle colonnine - Le colonnine possono essere agevolmente preparate utilizzando delle siringhe ipodermiche in plastica da 10 cm^3 (5.2.3) eliminando l'ago e inserendo al suo posto 10 cm circa di un tubicino di gomma. Alla base della siringa viene posto uno strato di circa 0,5 cm di fibre di lana di vetro (5.2.4) opportunamente pressato per evitare la fuoriuscita del PVP. Le colonnine devono essere fissate ad un supporto rigido in posizione verticale e non devono essere mosse dopo averle caricate con la resina. Il caricamento del PVP viene effettuato versando la sospensione acida sull'estremità superiore della colonnina stessa, lasciando sedimentare. L'operazione viene interrotta quando il volume riempito è intorno ai 4-6 cm^3, facendo attenzione poi a non fare seccare la colonnina dopo avere concluso la preparazione. La colonnina ora è pronta a ricevere il surnatante dell'acidificazione dell'estratto totale o della soluzione.

6.2.3 Frazionamento su resina di polivinilpolipirrolidone - Pipettare 25 ml di estratto totale (da ora in poi solo ET), porlo in provetta da centrifuga da 40 ml circa, aggiungere 0,3-0,5 ml di H_2SO_4 al 50% (4.2.1) fino a raggiungere pH<2, tappare, agitare accuratamente e lasciare riposare qualche minuto. Quindi mettere la provetta in centrifuga a 2.500-2.700 rpm, circa, per 20 minuti, togliere e versare il surnatante sulla colonnina, preventivamente preparata impiegando 4-6 cm^3 di polivinilpirrolidone insolubile (4.2.3). Scartare l'eluito e continuare il lavaggio della colonnina con circa 25 ml di H_2SO_4 0,005M. Terminata l'operazione aggiungere lentamente sulla sommità della colonnina una soluzione di NaOH 0,5M che consentirà al materiale assorbito sul PVP di scendere. Il fenomeno è solitamente

ben visibile in quanto le sostanze polifenoliche assorbite sul PVP sono di colore bruno chiaro-arancio e sono sufficienti 3-4 ml per fare arrivare la soluzione colorata all'estremità della colonnina. Inserire ora la provetta nella quale è precipitata la frazione umica (acidi umici, HA) e proseguire il lavaggio utilizzando 20-25 ml di NaOH 0,5M (se necessario anche volumi superiori). Travasare quantitativamente la soluzione contenente gli HA ora disciolti e gli acidi fulvici (FA), provenienti dal lavaggio della colonnina, in un matraccio da 50 ml (talvolta per materiale particolarmente ricchi di HA come leonarditi, torbe umificate, è necessario utilizzare matracci di volume superiore) e portare a volume con NaOH 0,5M. Agitare e conservare ET e HA+FA in frigorifero per la successiva determinazione del carbonio organico.

6.3 - <u>Sezione 3</u> - **Determinazione del contenuto di carbonio organico delle soluzioni ottenute nelle sezioni precedenti**

6.3.1 Dalle soluzioni ottenute secondo quanto descritto nelle sezioni 6.1 e 6.2, prelevare un'aliquota contenente una quantità di carbonio compresa tra 5 e 25 mg e comunque non superiore a 10 ml di volume e trasferirla in matraccio da attacco (5.3.1). Per prelievi inferiori a 10 ml, a seconda dei casi, aggiungere soluzione estraente o acqua distillata fino a raggiungere il volume finale di 10 ml. Addizionare poi all'estratto, per mezzo di una buretta, 5 ml esatti di soluzione di $K_2Cr_2O_7$ (4.3.2) e successivamente goccia a goccia, o comunque molto lentamente, 20 ml esatti di H_2SO_4 (4.3.1), raffreddando in bagno di acqua e ghiaccio in modo che la temperatura della soluzione venga mantenuta tra 40 e 50 °C. Inserire il termometro (5.3.2) in modo che il bulbo non tocchi il fondo del matraccio. Posizionare il matraccio su bunsen e piastra del tipo Ceran (5.3.3) precedentemente riscaldata e portare la temperatura della soluzione il più rapidamente possibile a 160°C ± 2°C. Mantenere in queste condizioni per 10 minuti esatti, agitando di tanto in tanto. Al termine raffreddare a temperatura ambiente, trasferire quantitativamente in beuta da 250 ml, lavando più volte il matraccio d'attacco, fino ad un volume di circa 100 ml, quindi lasciare raffreddare.

6.3.2 **Prove in bianco**

Scopo delle prove in bianco è quello di accertare il consumo di ossidante sia nelle condizioni operative che in quelle a freddo, delle soluzioni in esame utilizzate per l'estrazione del carbonio organico e per la separazione della frazione umica + fulvica.
Le soluzioni in questione sono:

6.3.2.1 <u>Carbonio organico estraibile</u> (6.1.1): soluzione di soda e sodio pirofosfato 0,1M.

6.3.2.2 <u>Carbonio organico già in forma estratta</u> (6.1.2): acqua distillata.

6.3.2.3 Carbonio umico + fulvico (6.2.3): soluzione di NaOH 0,5M acidificata a pH 1-1,5 con H_2SO_4 50% v/v.

6.3.2.4 Prova in bianco a caldo: prelevare 10 ml della soluzione in esame e trasferirla in matraccio da attacco (5.3.1). Addizionare poi alla soluzione per mezzo di una buretta 5 ml esatti di $K_2Cr_2O_7$ (4.3.2), procedendo poi come indicato al punto 6.3.1.

6.3.2.5 Prova in bianco a freddo: prelevare 10 ml della soluzione in esame e trasferirla in matraccio da attacco (5.3.1). Addizionare poi all'estratto, per mezzo di una buretta, 5 ml esatti di soluzione $K_2Cr_2O_7$ (4.3.2) e successivamente goccia a goccia, o comunque molto lentamente, 20 ml esatti di H_2SO_4 (4.3.1), raffreddando in bagno di acqua e ghiaccio in modo che la temperatura della soluzione venga mantenuta tra 40 e 50 °C. Questa soluzione non si scalda a 160 ± 2 °C per 10 minuti, ma si trasferisce poi quantitativamente direttamente in beuta da 250 ml, lavando più volte il matraccio d'attacco fino a circa 100 ml, quindi lasciare raffreddare.

6.3.3 **Titolazione del carbonio organico**

6.3.3.1 Titolazione manuale: aggiungere alla soluzione da titolare 10 ml di acido fosforico (4.3.3) e 4 gocce di indicatore (4.3.5). Titolare l'eccesso di $K_2Cr_2O_7$ con $FeSO_4$ 0,4M (II) (4.3.4) fino al viraggio, cioè al passaggio dal violetto al verde, usando una sorgente luminosa al di sotto della beuta per vedere meglio il viraggio stesso.
Titolare allo stesso modo sia la prova in bianco a freddo, sia quella a caldo.

6.3.3.2 Titolazione in automatico: si procede allo stesso modo descritto al punto precedente, ma in questo caso si omette l'aggiunta al campione dell'acido fosforico (4.3.3) e dell'indicatore (4.3.5).

7. ESPRESSIONE DEI RISULTATI

Il contenuto di carbonio organico determinato nelle soluzioni ottenute secondo le sezioni 6.1 e 6.2, si ricava dalla relazione:

$$C\,\% = (A - B) \cdot N_1 \cdot D \cdot 0{,}318 \cdot \frac{1}{P}$$

data da:

$$C\,\% = (A - B) \cdot N_1 \cdot D \cdot 0{,}003 \cdot \frac{100}{P} \cdot 1{,}06$$

dove:

A è il volume, espresso in ml, di soluzione di $FeSO_4$ (II) (4.3.4), consumato per titolare la prova in bianco a caldo (6.3.2.4).

B è il volume, espresso in ml, di $FeSO_4$ (II) (4.3.4) consumato per titolare il campione.

N_1 è la normalità reale del $FeSO_4$, calcolata facendo il rapporto fra i 5 ml di $K_2Cr_2O_7$ 1/3M (2N) presenti nella prova in bianco a freddo (6.3.2.5) ed i ml di $FeSO_4$ (II) utilizzati per titolarli, cioè

(5 / ml $FeSO_4$ utilizzati per titolare PB a freddo) 2

La sua determinazione è richiesta per eliminare sia l'errore dovuto alla minima decomposizione del $K_2Cr_2O_7$ durante il riscaldamento a 160 °C, sia per normalizzare il $FeSO_4$ (II).

Fare attenzione alla differenza fra i ml di $FeSO_4$ (II) utilizzati per la titolazione della prova in bianco a freddo e quelli impiegati per la titolazione della prova in bianco a caldo. Se tale differenza supera 0,4 ml, è opportuno ripetere sia le prove in bianco, sia verificare l'esatta normalità dell'$FeSO_4$ (II).

D è il fattore di diluizione, calcolato in base all'aliquota prelevata per la determinazione rispetto al volume totale dell'estratto.

0,003 è il peso equivalente del carbonio.

P è il peso del campione secco, espresso in grammi, utilizzato nella prova.

1,06 è un fattore di correzione che tiene conto della sottostima media che si ha nell'applicazione del metodo.

8. - Sezione 4 - **PARAMETRI DELL'UMIFICAZIONE: definizioni ed espressione**

8.1 Parametri dell'umificazione

Per il calcolo dei parametri dell'umificazione sono necessari i seguenti dati:

8.1.1 C organico totale presente nelmateriale tal quale (TOC), determinato secondo il metodo Springer & Klee (pubblicato nei metodi ufficiali di analisi - Supplemento n. 1);

8.1.2 C organico dell'estratto totale (TEC), sia proveniente dall'estrazione nel caso di materiali solidi (6.1.1), o semplicemente per diluizione, centrifugazione e filtrazione per i materiali in soluzione (6.1.2), determinato con il metodo per il carbonio organico in soluzione (6.3);

8.1.3 C organico estratto umificato (HA + FA), determinato con il metodo per il carbonio organico in soluzione (6.3);

8.1.4 C organico estratto non umificato (NH), ottenuto per differenza nel seguente modo: NH = TEC - (HA+FA) .

8.2 Calcolo dei parametri dell'umificazione

$$\text{GRADO DI UMIFICAZIONE (DH \%)} = \frac{(HA + FA)}{TEC} \cdot 100$$

percentuale del C organico umico presente nell'estratto rispetto al C totale dell'estratto;

$$\text{TASSO DI UMIFICAZIONE (HR \%)} = \frac{(HA + FA)}{TOC} \cdot 100$$

percentuale del C organico umico presente nell'estratto rispetto al C totale presente nel campione;

$$\text{INDICE DI UMIFICAZIONE (HI)} = \frac{NH}{(HA + FA)}$$

rapporto fra il C non umico dell'estratto e quello umico.

91A0511

FRANCESCO NIGRO, *direttore*

FRANCESCO NOCITA, *redattore*
ALFONSO ANDRIANI, *vice redattore*

(3651319) Roma - Istituto Poligrafico e Zecca dello Stato - S.